

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-122162

(43)Date of publication of application : 24.05.1991

(51)Int.Cl.

C08L 83/06
C08K 3/04
C08K 3/08
C08K 3/22
C08K 3/36
C09D 5/14
C09D 5/24
C09J 9/02
C09J 11/02

(21)Application number : 01-260127

(71)Applicant : NICHIBAN KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 06.10.1989

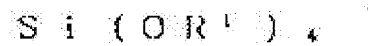
(72)Inventor : ICHIKAWA YOSHIO

(54) ANTIBACTERIAL ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION AND ANTIBACTERIAL ELECTROCONDUCTIVE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composition having a pale color, excellent in dispersibility, heat resistance, chemical resistance, etc., and useful for imparting antibacterial and antifungal properties, etc., to resins, rubbers, coating materials etc., by compounding an organic silicon compound, colloidal silver and an inorganic compound as main components.

CONSTITUTION: A composition comprises (A) an organic silicon compound comprising a tetraalkoxysilane of formula I (R¹ is 1-5C hydrocarbon) and/or an organoalkoxysilane of formula II (R² is 18C organic group; R³ is 1-5C alkyl, etc.), (B) colloidal silver in an amount of 0.01-3 wt.% (converted into silver weight) and (C) an inorganic compound (e.g. colloidal silica or colloidal alumina).



⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-122162

⑫ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成 3 年 (1991) 5 月 24 日

C 08 L 83/06
C 08 K 3/04
3/08
3/22
3/36
C 09 D 5/14
5/24
C 09 J 9/02
11/02

L R X

7167-4 J

P Q M
P Q W
J A R
J A U

7038-4 J
8016-4 J
6770-4 J
6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑭ 発明の名称 抗菌・導電性組成物および抗菌・導電性樹脂

⑮ 特 願 平1-260127

⑯ 出 願 平 1 (1989) 10 月 6 日

⑰ 発 明 者 市 川 好 男 神奈川県茅ヶ崎市出口町 6-49

⑱ 出 願 人 株式会社日板研究所 神奈川県横浜市神奈川区神奈川 2-17-3

⑲ 代 理 人 弁理士 白 井 重 隆

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌・導電性組成物および抗菌・導電性樹脂

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 有機ケイ素化合物、(b) コロイダル銀、および (c) 無機化合物を主成分とする抗菌・導電性組成物。
- (2) (a) 有機ケイ素化合物が一般式 $Si(R^1)_4$ (式中、 R^1 は炭素数 1~5 の炭化水素残基を示す) で表されるテトラアルコキシシランおよび／または一般式 $R^2Si(R^3)_3$ (式中、 R^2 は炭素数 1~8 の有機基、 R^3 は炭素数 1~5 のアルキル基または炭素数 1~4 のアシル基を示す) で表されるオルガノアルコキシシランである請求項 1 記載の抗菌・導電性組成物。
- (3) (b) コロイダル銀が銀成分換算で 0.01~3 重量% 含有されてなる請求項 1 または 2 項記載の抗菌・導電性組成物。
- (4) (c) 無機化合物がコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、シリカゲル、ゼオライト、活性炭、超微粒子状の、シリカ、アルミナおよびチタニアの

群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1~3 いずれか 1 項記載の抗菌・導電性組成物。

(5) 請求項 1 記載の抗菌・導電性組成物を含有してなる抗菌・導電性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、抗菌・導電性組成物およびこの組成物を用いた抗菌・導電性樹脂に関し、さらに詳細には樹脂やゴムまたは塗料やインキ、接着剤、パッキング剤、セメント、石膏、紙、繊維あるいは化粧品およびその他の材料に添加して、抗菌性、防カビ性、防藻性、導電性、脱臭性を付与するための、着色性が小さく、分散性がよく、さらに耐熱性、耐薬品性がよいため変色もなく、不溶出性で耐摩耗性、耐候性などにも優れた、表面積の非常に大きな微粒子状を形成する抗菌・導電性組成物およびこの抗菌・導電性組成物を含有する抗菌・導電性樹脂に関する。

〔従来の技術〕

従来より、重金属を利用した抗菌剤は種々開発

されているが、抗菌性金属塩の使用による耐熱性や残留酸根の問題があり、特に樹脂への添加時における変色やガスの発生、pHの影響などの問題があった。これは、硝酸銀、硫酸銀、あるいは硝酸銅(Ⅱ)などの金属塩を使用しているためにおきる現象である。特に、抗菌性に優れているといわれる硝酸銀にこの傾向が強く、この問題の改善が望まれていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたもので、抗菌性の付与に非常に優れた殺菌力を有しながら人体に対しては殆ど害のないコロイダル銀を用いることにより、より安全性を確保し、さらに熱や酸などによる変色も防ぐことができ、さらにpHが中性になるため、その障害も除くことができる。しかも超微粒子状の銀を含有するため導電性に優れ、樹脂に使用した場合、恒久的な帯電防止が可能である。

本発明は、低・高湿度の雰囲気下で広い範囲の細菌、カビ、あるいは藻類などの微生物に対して

強い殺菌力を有し、耐熱性が良く、500℃でも変色することがなく、しかも分散性が良く、不溶性で着色力が小さく、硬度、耐水性、耐薬品性、耐候性などに優れ、大きな表面積をもつ導電性の微粒子である抗菌・導電性組成物およびこの抗菌・導電性組成物を含有する抗菌・導電性樹脂を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(a)有機ケイ素化合物、(b)コロイダル銀、および(c)無機化合物を主成分とする抗菌・導電性組成物である。

また、本発明は、前記抗菌・導電性組成物を含有してなる抗菌・導電性樹脂である。

本発明は、強力な殺菌力を有し、しかも硝酸銀と異なり、人体には殆ど害がなく、導電性で耐熱性、耐食性、耐久性に優れているコロイダル銀の超微粒子状銀を大きな表面積をもつ無機化合物に付着させ、これを有機ケイ素化合物により固着し、抗菌性、導電性を最大限に発現させようとするものである。

以下、本発明を構成要件ごとに説明する。

(a)有機ケイ素化合物

本発明で使用される有機ケイ素化合物としては、例えば一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ (式中、 R^1 は炭素数1～5の炭化水素残基を示す) で表されるテトラアルコキシシランおよび/または一般式 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (式中、 R^2 は炭素数1～8の有機基、 R^3 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示す。) で表されるオルガノアルコキシシランを挙げることができる。

これらの有機ケイ素化合物は、水の存在により加水分解し、加水分解物となり、また該加水分解物が重縮合して部分縮合物を生じ、さらに高分子量化してゲル状物になる。本発明の有機ケイ素化合物としては、これらの加水分解物、部分縮合物も使用できる。また、有機ケイ素化合物をコロイダル銀と無機化合物との混合液の存在下に加水分解してもよく、この場合、得られる組成物は、銀成分を所持した無機化合物を含有するゲル状物と

なる。さらにこのゲル状物を加熱すると、完全縮合物であるゲルを生成するものである。

このように有機ケイ素化合物は、本発明において、ゲル状物を形成するとともに結合剤としての働きをするものである。

ここで、前記テトラアルコキシシラン中の R^1 は、炭素数1～5のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などである。これらのテトラアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどを挙げることができる。

また、前記オルガノアルコキシシラン中の R^2 は、炭素数1～8の炭素を有する有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、そのほかγ-クロロプロピル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-メタクリルオキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、フェニル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、

γ-アミノプロピル基などである。

また、オルガノアルコキシシラン中の R² は、炭素数 1~5 のアルキル基または炭素数 1~4 のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アセチル基などである。

これらのオルガノアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリ

ルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランなどを挙げるができる。

これらのオルガノアルコキシシランは、1 種または 2 種以上を併用することができる。

これらの有機ケイ素化合物のうち、好ましくはテトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシランである。

この有機ケイ素化合物の抗菌・導電性組成物における割合は、固形分換算で 3~50 重量%、特に 5~25 重量%が好ましく、3 重量%未満では結合力が不足して溶出したり、また容易に加水分解せず生産性が低下し、一方 50 重量%を超えると抗菌性・導電性が発現され難くなったり、相対的に無機化合物が少なくなったりして好ましく

ない。

(b)コロイダル銀

コロイダル銀は、黄または赤褐色の水性コロイド状銀で、本発明においては、抗菌剤ならびに導電剤として使用される。

このコロイダル銀は、非常に大きな殺菌力があり、しかも人体に対しては殆ど害がないため、古くから治療や予防などに広く使用されている。

また、コロイダル銀の銀成分は、金属の中でも最も優れた導電体であることは良く知られている。

さらに、銀は、耐熱性に優れ、大気中においては耐食性も良く、耐久性にも優れている。

かかるコロイダル銀は、公知の方法である銀の金属塩を還元する方法により簡単に作成することができる。例えば、硝酸銀の水溶液に希薄なアンモニア水を加えて酸化銀を作り、さらにアンモニア水を加えて錯塩とし、水で希釈したのち、還元剤のシュウ酸またはタンニン酸の水溶液を加えて加熱して作成する方法がある。また、還元方法として水素、炭素、または一酸化炭素還元法、ある

いはアルカリ金属を使用したもの、その他公知の方法がある。

このコロイダル銀は、通常、銀成分が 0.02~1 重量%、粒径が 50 μm 以下、pH が 7.0 ± 1.0 であり、好ましくは銀成分が 0.05~0.2 重量%、粒径が 10 μm 以下のものである。

なお、銀の殺菌力は微粒子になるほど大きくなる傾向がみられる。

コロイダル銀の本発明の抗菌・導電性組成物に対する割合は、銀成分換算で 0.05~5 重量%、特に 0.1~1 重量%が好ましい。0.05 重量%未満では、抗菌性、導電性の発現ができ難く、一方、5 重量%を超えると色が濃くなって着色性が増したり、加工に手間がかかりすぎたりして好ましくない。

(c)無機化合物

本発明の無機化合物としては、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、シリカゲル、ゼオライト、活性炭、超微粒子状の、シリカ、アルミナおよびチタニアからなる群から選ばれる少なくとも

1種の化合物を好ましく使用する。

これらの無機化合物は、前記(b)コロイダル銀の平均粒径が5 mμ前後の銀成分を大きな表面積をもつ無機化合物の表面に付着させて銀の抗菌性ならびに導電性を最大限に発現させることを目的とするものである。

次に本発明に使用する無機化合物を成分別に説明する。

(コロイダルシリカおよびコロイダルアルミナ)

コロイダルシリカは、水またはアルコールを分散媒として無水ケイ酸の超微粒子を水またはアルコール中に分散させたコロイド溶液で、その粒径は5～50 mμである。また、その外観は透明性の乳白色懸濁液である。

コロイダルアルミナは、水を分散媒とするpH 2.5～6のアルミナゾルであり、アルミナを5～25重量%含有し、安定剤として硝酸、塩酸、酢酸などの酸を使用しており、その平均粒径が10～200 mμのものである。

(シリカゲル)

ることができる。

好ましくは、表面積が大きく吸着能に優れたゼオライトであり、天然のモルデナイトまたは前記の合成ゼオライトである。

(活性炭)

活性炭は、有機物質を炭化して得られる炭素物質で黒色の粒子で、特殊の多孔性構造をもっており、吸着性に優れている。

(超微粒子状の、シリカ、アルミナ、チタニア)

本無機化合物は、精製金属塩の高温加水分解法によって作成された超微粒子状のシリカ、超微粒子状のアルミナ、または超微粒子状のチタニア

(ともに西独、デグサ社製)を好ましく使用する。

このものは、比表面積(BET法)40～400 ml/g、1次粒子の平均粒径 7～40 mμを有する。

これらの無機化合物は、本発明の抗菌・導電性組成物中に無水換算で10～90重量%、特に40～80重量%含有されていることが好ましい。

10重量%未満では、コロイダル銀成分を担持

シリカゲルは、一般式 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される化合物で、ガラス状の透明または半透明の粒子で、微細構造が粗しょうをなして、例えば1gのものが450 ml以上の大きな表面積をもつものである。

(ゼオライト)

本発明におけるゼオライトは、天然または合成ゼオライトで、一般式

$x\text{M}_2/\text{n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
(式中、Mはイオン交換可能な金属イオンを表し、通常は、1価～2価の金属であり、nはこの原子価で、xは金属酸化物の係数、yはシリカの係数、zは結晶水の数をそれぞれ示す)で表され、その組成比および細孔径、比表面積などの異なる多くの種類がある。

例えば、天然ゼオライトとしては、アナルシン、チャバサイト、クリノプチロライト、エリオナイト、フォジャサイト、モルデナイトなどがあり、一方、合成ゼオライトとしては、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライトなどを挙げ

する物質が少なくなり、また生産性が悪くなったたりし、一方90重量%を超えると、相対的にケイ素化合物が少なくなり、結合力が弱くなったり、また抗菌効果が薄れたりして好ましくない。

本発明の抗菌・導電性組成物は、有機ケイ素化合物とコロイダル銀ならびに無機化合物を主成分として得られ、コロイダル銀および無機化合物の存在下に有機ケイ素化合物を加水分解することが好ましく、この際、有機ケイ素化合物が水と均一に混合し、加水分解を均一に進めるための調整剤として親水性有機溶剤を使用することがさらに好ましい。

親水性有機溶剤は、コロイダル銀および無機化合物の分散媒であるとともに、前記有機ケイ素化合物が水によって加水分解された際に極度にゲル化することを防止するため、そのほか加水分解物の縮合反応を調節しながら水分を共沸留去するためのものである。

この親水性有機溶剤としては、1価アルコールまたは2価アルコールであるエチレングリコール

もしくはこの誘導体を挙げる事ができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～5の低級脂肪族アルコールが好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどを挙げる事ができ、またエチレングリコールもしくはこの誘導体としてはエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げる事ができる。

これらの親水性有機溶剤は、好ましくは1-プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルである。これらの親水性有機溶剤は、1種でもまた2種以上を併用することもできる。

親水性有機溶剤の組成物中における割合は、有機ケイ素化合物100重量部に対して20～500重量部、特に50～150重量部が好ましく、20重量部未満では有機ケイ素化合物が水と均一に混合し難く、一方500重量部を超えると

ことができる。

ここで、充填剤は、化粧性、熱放射性などを付与するために使用されるもので、例えば有機顔料もしくは無機顔料である。

また、酸は、加水分解触媒として使用されるもので、硝酸、塩酸、酢酸、マレイン酸、その他の無機酸、有機酸を挙げる事ができる。

さらに、本発明の抗菌・導電性組成物には、各種界面活性剤、カップリング剤、キレート剤、アルカリ金属塩（硬化触媒）、染料などの従来公知のその他の添加剤を添加することもできる。

本発明の抗菌・導電性組成物は、まずコロイダル銀を作成し、これに無機化合物、親水性有機溶剤および有機ケイ素化合物を混合して熟成することによりゲル状物を作成し、これを加熱・乾燥して調製することができる。

本発明の抗菌・導電性組成物を調製する際の具体例としては、例えばコロイダル銀は、硝酸銀の1重量%水溶液にアンモニアの3重量%水溶液を加え、さらに沈殿した酸化銀が溶けるまで徐々に

相対的に他の成分が少なくなり、性能が低下したり、生産性が悪くなったりして好ましくない。

また、本発明の抗菌・導電性組成物を調製する際には、有機ケイ素化合物を加水分解させるために水を存在させることが必要である。

この水としては、通常、前記(b)コロイダル銀中に存在する水、また無機化合物として水性のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナを使用した場合はこの水を用いることができ、さらに別途、一般水道水、蒸留水あるいはイオン交換水を用いることができる。

水の組成物中における割合は、有機ケイ素化合物100重量部に対して25～2,000重量部、特に50～800重量部が好ましく、25重量部未満では有機ケイ素化合物の加水分解が十分に生起しがたく、一方2,000重量部を超えると密着性が低下し、また生産性が悪くなったりして好ましくない。

本発明の抗菌・導電性組成物には、前記各成分の他に必要に応じて充填剤あるいは酸を配合する

加える。この水溶液を水で19倍に希釈したのち、タンニン酸の3重量%水溶液を数滴加えて常温または40～60℃に加熱して作成する。このコロイダル銀に、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナあるいはアルコール、水などを加え、さらにシリカゲル、ゼオライト、活性炭、超微粒子状のシリカ、アルミナまたはチタニアなどを加えて混合し、このように調製された混合溶液にオルガノアルコキシシランなどの有機ケイ素化合物を混合して、1,000rpmで約30分攪拌する。

これを常温または低温加熱下で約6時間熟成し、含水ゲルを作成し、得られる含水ゲルを加熱乾燥して最後にボールミルなどで粉砕して本発明の抗菌・導電性ゲル（組成物）を得ることができる。

このようにして得られる本発明の抗菌・導電性ゲルの平均粒径は、特に限定されるものではないが、例えば0.01～2μm程度であり、好ましくは0.02～0.1μmである。本発明の無機化合物(c)としてコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、微粒子状の、シリカ、アルミナまたはチ

タニアを使用した場合は平均粒径が0.01～0.1 μ mくらいになり、無機化合物(c)としてシリカゲル、ゼオライトまたは活性炭を使用した場合は0.05～2 μ mくらいになる。

本発明の抗菌・導電性組成物は、広い範囲にわたって利用することができ、例えばあらゆる有機・無機塗料に添加剤として混入し、抗菌、防カビ、防藻、帯電防止などの諸機能を付加することが可能である。

また、インキ、接着剤、パッキング剤、セメント、石膏などに混入し、あるいは製紙分野において紙中に濃きこむことにより、抗菌性、脱臭性、その他の前記諸機能を付加することができる。

さらに、本発明の組成物を医薬品、化粧品に使用することにより、抗菌性、紫外線吸収性などを付加することができる。しかも、本発明の抗菌・導電性組成物は超微粒子となすことができ、吸油(水)率が小さく、分散性に優れているため、前記各種材料に対して均一に分散し、少量でも抗菌性その他の諸機能が均一に発現される。

樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、フッ素樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ジアセテート、トリアセテート、キューブラ、レーヨン、天然ゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリイソブレン、クロロブレンゴムなどの合成ゴムなどの熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂を挙げることができる。

この抗菌・導電性組成物の樹脂中への混合は、原料モノマーあるいは反応中間体に混合したのち重合する方法、重合終了後のポリマーに混練する方法、ポリマーベレットと混合する方法、成形用ドーブに混合する方法などが挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

この抗菌・導電性組成物の抗菌・導電性樹脂中における割合は、通常、0.02～30重量%、

さらに、着色力の非常に小さいもののできるの
で透明にすることもできる。

また、本発明の抗菌・導電性組成物は、コーティング組成物として利用することができ、例えばフィルム、繊維、板、容器、その他あらゆる形状の樹脂成形品の表面にコートして導電(帯電防止)、抗菌性樹脂製品を得ることができる。さらに、天然繊維、紙または金属などの抗菌化；導電性ガラス、防曇性ガラスまたは導電性セラミックスの製造；抗菌性セメント材、抗菌・帯電防止性皮革または抗菌性砂の製造などに利用することができる。

次に、本発明の抗菌・導電性樹脂は、前記抗菌・導電性組成物を樹脂中に含有させてなるものである。

この抗菌・導電性樹脂は、恒久的な抗菌・防カビ性能を有し、さらに導電性の付与により恒久的に帯電防止ができるものである。このほかにも吸湿・乾燥性の改良により結露防止に寄与することも可能である。

この樹脂としては、アクリル樹脂、塩化ビニル

特に0.5～10重量%が好ましく、0.02重量%未満では抗菌性、導電性が発現し難く、一方30重量%を超えると樹脂の特性が失われたり、コストが上昇しすぎたりして好ましくない。

このようにして得られる抗菌・導電性樹脂は、種々の形態、例えばフィルム、繊維、板、容器、粒状などに成形することができ、例えば家庭用品(料理用、バス用などの器具など)、建材、ラップ、パイプ類、農業用袋やフィルム、あらゆる繊維製品(洋服、靴下、肌着、ハンカチ、タオル、寝具など)、その他のあらゆる産業分野において利用される。

(実施例)

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は特許請求の範囲を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

参考例

抗菌性、防カビ性、導電性、耐熱性、不溶出性

などを調べるため、第1表に示すA～Fの6種類の配合物と、比較例として配合物Gを作製した。

ここで、配合物Aは、ステンレス製容器中に、コロイダル銀-1を300部と水300部およびイソプロパノール130部と水性コロイダルシリカ(pH:2.5)を70部入れ、軽く攪拌したのち、超微粒子状アルミナ20部とシリカゲル80部を入れ約10分間攪拌した。この混合液を1時間加熱して濃縮液にしたのち、メチルトリメトキシシランを100部加え、約10分間攪拌して5時間、室温で熟成させた。

次いで、これを300℃で2時間、加熱して乾燥ゲルを作製した。この乾燥ゲルをボールミルで2時間粉碎して抗菌・導電性ゲルを作製した。

配合物B～Fおよび配合物Gも、同様にして作製した。

(以下余白)

第1表

配合物名称	A	B	C	D
配合処方(部)				
(a)メチルトリメトキシシラン	100	-	100	50
(a)メチルトリエトキシシラン	-	60	-	-
(a)テトラエトキシシラン	-	-	30	-
(a)テトラメトキシシラン	-	-	-	30
(b)コロイダル銀-1**	300	-	120	685
(b)コロイダル銀-2**	-	700	200	-
(c)水性コロイダルシリカ	70	100	300	-
(pH:2.5)				
(c)水性コロイダルアルミナ	-	-	100	-
(pH:2.5)				
(c)超微粒子状シリカ	-	30	-	50
(c)超微粒子状アルミナ	20	-	-	50
(c)超微粒子状チタニア	-	-	-	-
(c)シリカゲル	80	-	-	30
(c)合成ゼオライト(A型)	-	-	25	-
(c)天然ゼオライト(モルデナイト)	-	-	25	-
(c)活性炭	-	-	-	-
水	300	-	-	-
エタノール	-	110	-	-
イソプロパノール	130	-	100	100
酢酸	-	-	-	5
無機顔料(TiO ₂ 系黄色)	-	-	-	-
計	1,000	1,000	1,000	1,000

*) 銀成分0.05%、

**) 銀成分0.2%

第1表(続き)

配合物名称	E	F	G
配合処方(部)			
(a)メチルトリメトキシシラン	-	180	100
(a)メチルトリエトキシシラン	-	-	-
(a)テトラエトキシシラン	100	-	-
(a)テトラメトキシシラン	-	-	-
(b)コロイダル銀-1**	-	300	20
(b)コロイダル銀-2**	400	-	-
(c)水性コロイダルシリカ	100	100	400
(pH:2.5)			
(c)水性コロイダルアルミナ	100	-	-
(pH:2.5)			
(c)超微粒子状シリカ	-	-	50
(c)超微粒子状アルミナ	30	20	20
(c)超微粒子状チタニア	70	100	-
(c)シリカゲル	-	-	80
(c)合成ゼオライト(A型)	-	-	-
(c)天然ゼオライト(モルデナイト)	-	-	-
(c)活性炭	30	-	-
水	-	150	180
エタノール	-	-	-
イソプロパノール	170	100	150
酢酸	-	-	-
無機顔料(TiO ₂ 系黄色)	-	50	-
計	1,000	1,000	1,000

*) 銀成分0.05%、

**) 銀成分0.2%

このようにして得られた抗菌・導電性ゲルの一次粒子の平均径、比表面積、見掛け比重、銀含有

量を第2表に示す。なお、一次粒子の平均径は5万倍の電子顕微鏡写真により、比表面積はBET法により、見掛け比重は ρ 当たりの重量により、銀含有量は定量分析により測定した。

第2表

抗菌・導電性ゲル名称	配合物名称	一次粒子の平均径(m μ)	比表面積(m ² /g)	見掛け比重(g/cm ³)	銀含有量(%)
A'	A	40	300 \pm 30	130	0.1
B'	B	50	250 \pm 30	160	1.8
C'	C	450	300 \pm 30	420	0.26
D'	D	30	400 \pm 30	130	0.84
E'	E	400	350 \pm 30	250	0.4
F'	F	40	300 \pm 30	190	0.05
G'	G	50	350 \pm 30	150	0.03

実施例1

抗菌・導電性組成物の抗菌力を調べるため第2表の抗菌・導電性ゲルをテストピースとし、これらの細菌に対する最小発育阻止濃度を測定した。

試験方法は、任意濃度にテストピースを添加した液体培地に接種用菌液を接種培養後、発育が阻

止される最低濃度をもって最小発育阻止濃度とした。

なお、増菌用培地は、Mueller Hinton Broth (Difco社製)、測定用培地は、0.05%トリトンX-100添加 Mueller Hinton Broth(Difco社製)とし、測定用培地10mlにテストビースを任意量添加後、滅菌し、感受性測定用培地とした。

また、接種用菌液は、継代培養した試験液を増菌用培地に接触し、37℃、18～20時間培養後、菌数が約 10^6 /mlになるように増菌用培地で希釈して作成し、培養は感受性測定用培地に接種用菌液0.1mlを添加後、35～37℃で1～2日振とう培養した。

この試験結果を第3表-1に示す。

また、抗菌・導電性組成物の抗菌力の持続性を調べるために、第2表の抗菌・導電性ゲルのうちA'、B'、C'の3種を30日間水道水に浸漬し、その後2時間煮沸し、常温下で乾燥した。

これを用いて前記の試験方法により細菌に対する最小発育阻止濃度を測定した。

この試験結果を第3表-2に示す。

第3表-1

テストビースの名称	接種菌名	テストビースの添加量(%)				
		2	1	0.5	0.25	0.125
A'	大腸菌	-	-	-	+	+
	黄色ブドウ球菌	-	-	-	-	+
B'	大腸菌	-	-	-	-	-
	黄色ブドウ球菌	-	-	-	-	-
C'	大腸菌	-	-	-	-	-
	黄色ブドウ球菌	-	-	-	-	-
D'	大腸菌	-	-	-	-	-
	黄色ブドウ球菌	-	-	-	-	-
E'	大腸菌	-	-	-	-	-
	黄色ブドウ球菌	-	-	-	-	-
F'	大腸菌	-	-	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	-	+	+	+	+
G'	大腸菌	+	+	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	+	+	+	+	+

ただし、+：菌の発育を認める。

-：菌の発育を認めず。

第3表-1 (続き)

テストビースの名称	接種菌名	テストビースの添加量(%)		
		0.06	0.03	0.015
A'	大腸菌	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	+	+	+
B'	大腸菌	-	-	+
	黄色ブドウ球菌	-	+	+
C'	大腸菌	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	+	+	+
D'	大腸菌	-	-	+
	黄色ブドウ球菌	-	+	+
E'	大腸菌	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	+	+	+
F'	大腸菌	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	+	+	+
G'	大腸菌	+	+	+
	黄色ブドウ球菌	+	+	+

ただし、+：菌の発育を認める。

-：菌の発育を認めず。

第3表-2

テストビースの添加量(%)	A'		B'		C'	
	大腸菌	黄色ブドウ球菌	大腸菌	黄色ブドウ球菌	大腸菌	黄色ブドウ球菌
2	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-	-	-
0.25	-	-	-	-	-	-
0.125	+	+	-	-	+	-
0.06	+	+	-	-	+	-
0.03	+	+	-	+	+	+
0.015	+	+	+	+	+	+

ただし、+、-は、第3表-1に同じ。

実施例2

抗菌・導電性樹脂の抗菌力を調べるため、樹脂に抗菌・導電性ゲルを添加混合し、各種の抗菌・導電性樹脂のテストビースを作成した。作成方法は次の通りである。

(1)フィルム：インフレーション成形法により作成した。

(2)角板：圧縮成形法により作成した。

(3)織布：常法に従い、熔融紡糸後延伸し、該延伸糸を精練、織布した。

(4)塗膜①：酢酸ビニル系塗料に抗菌・導電性ゲルを添加、混合し、アルミニウム板に塗布した。

塗膜②：ウレタン樹脂系塗料に抗菌・導電性ゲルを添加、混合し、靴皮に塗布した。

該テストピースの内容を第4表に示す。

第4表中、抗菌・導電性ゲルの添加量の単位は％である。

(以下余白)

第4表

テストピース 名称	樹脂名称	テストピース		抗菌・導電性 ゲル	
		形状	大きさ	名称	添加量
1	ポリエチレン	フィルム	100 × 100 mm × 50 μ	A'	3
2	ポリプロピレン	フィルム	100 × 100 mm × 50 μ	B'	1
3	ポリブチレン	フィルム	100 × 100 mm × 50 μ	B'	0.5
4	ポリビニル	フィルム	100 × 100 mm × 50 μ	G'	5
5	ポリスチレン	板	50 × 50 × 2 mm	B'	1
6	ポリスチレン	板	50 × 50 × 2 mm	C'	1
7	ポリクリル	板	50 × 50 × 2 mm	D'	0.2
8	ポリクリル	板	50 × 50 × 2 mm	F'	5
9	ポリスチレン	織布	100 × 100 mm	B'	3
10	ポリスチレン	織布	100 × 100 mm	C'	3
11	ポリスチレン	織布	100 × 100 mm	A'	4
12	ポリスチレン	織布	100 × 100 mm	E'	0.5
13	ポリスチレン	塗膜①	100 × 100 mm × 20 μ	D'	10
14	ポリスチレン	塗膜①	100 × 100 mm × 20 μ	F'	10
15	ポリスチレン	塗膜②	100 × 100 mm × 20 μ	C'	2
16	ポリスチレン	塗膜②	100 × 100 mm × 20 μ	D'	2

次に、第4表のテストピース1～16を用いて
抗菌力試験を実施した。

試験方法は、つぎのとおりである。

テストピースに *Escherichia coli* IFO 3301
(大腸菌)、*Staphylococcus aureus* IFO 12732
(黄色ブドウ球菌)、*Aspergillus niger* IFO
4407 (黒麹かび) の菌液を滴下して、細菌は37℃
、真菌は30℃で保存し、6および24時間後
に細菌はSCDL液体培地、真菌はGPLP液
体培地でテストピースの菌を洗い出し、洗液を試
験液とした。

この試験液について菌数測定用培地による混釈
平板培養法(細菌：37℃2日間、真菌：25℃
7日間)により生存菌数を測定して、試験片1枚
当たりの生菌数に換算した。

この試験結果を第5表-1(使用菌名：大腸菌)、
第5表-2(使用菌名：黄色ブドウ球菌)ならび
に第5表-3(使用菌名：黒麹かび)に示す。

第5表-1(使用菌名：大腸菌)

テストビ ース名称	スタート時 (個/μl)	6時間後 (個/μl)	24時間後 (個/μl)
1	5.4×10^5	2.2×10^5	6.2×10^5
2	3.9×10^5	8.5×10^5	2.3×10^5
3	2.5×10^5	6.8×10^5	1.9×10^5
4	3.2×10^5	4.1×10^5	4.5×10^5
5	4.4×10^5	1.7×10^5	<10
6	3.7×10^5	5.5×10^4	1.8×10^5
7	5.6×10^5	8.1×10^5	4.1×10^5
8	3.7×10^5	3.7×10^5	1.7×10^4
9	3.9×10^5	<10	<10
10	4.3×10^5	2.7×10^5	7.1×10^5
11	2.7×10^5	7.3×10^5	<10
12	2.2×10^5	2.1×10^5	3.3×10^5
13	2.8×10^5	<10	<10
14	4.1×10^5	2.1×10^5	4.3×10^4
15	3.2×10^5	2.5×10^4	8.0×10^5
16	2.8×10^5	1.9×10^5	<10

第3表-2 (使用菌名: 黄色ブドウ球菌)

テストピース名称	スタート時 (個/ml)	6時間後 (個/ml)	24時間後 (個/ml)
1	4.1×10^4	3.3×10^4	< 10
2	2.9×10^4	6.4×10^4	2.9×10^2
3	4.5×10^4	1.8×10^4	< 10
4	4.1×10^4	4.2×10^4	3.8×10^4
5	3.7×10^4	< 10	< 10
6	4.5×10^4	3.7×10^3	< 10
7	4.1×10^4	3.7×10^4	4.6×10^2
8	2.2×10^4	7.7×10^4	6.1×10^4
9	3.2×10^4	< 10	< 10
10	2.7×10^4	3.2×10^4	1.8×10^3
11	4.3×10^4	5.2×10^2	< 10
12	5.3×10^4	4.8×10^3	3.8×10^2
13	4.5×10^4	< 10	< 10
14	2.8×10^4	8.5×10^4	2.9×10^4
15	3.1×10^4	6.7×10^2	< 10
16	3.9×10^4	< 10	< 10

第5表-3 (使用菌名: 黒麹かび)

テストピース名称	スタート時 (個/ml)	6時間後 (個/ml)	24時間後 (個/ml)
1	6.1×10^5	8.3×10^4	5.1×10^3
2	3.2×10^5	4.8×10^3	7.7×10^2
3	3.8×10^5	3.3×10^4	2.8×10^2
4	3.8×10^5	3.1×10^3	4.6×10^3
5	4.5×10^5	1.7×10^3	< 10
6	7.3×10^5	6.6×10^4	2.5×10^3
7	4.1×10^5	3.9×10^4	8.3×10^3
8	3.9×10^5	2.1×10^3	7.1×10^4
9	3.8×10^5	< 10	< 10
10	6.2×10^5	5.8×10^3	3.8×10^3
11	4.4×10^5	8.5×10^2	< 10
12	4.8×10^5	7.3×10^2	8.3×10^2
13	3.9×10^5	< 10	< 10
14	6.4×10^5	7.6×10^4	3.7×10^3
15	5.7×10^5	3.8×10^3	< 10
16	5.5×10^5	9.3×10^2	< 10

実施例 3

本発明の抗菌・導電性組成物の導電性を調べるため、第2表の各種抗菌・導電性ゲルを用いて 100 kg/cm^2 でプレスして $30 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ のテストピースを作成し、このテストピースの体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を測定した。

また、第4表のテストピース中より選択し、この表面抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を測定した。

この結果を第6表に示す。

(以下余白)

第6表

テストピース名称	電気抵抗		抵抗値
	測定法	単位	
A'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^2
B'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{-4}
C'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{-2}
D'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{-3}
E'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{-3}
F'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{10}
G'	体積固有抵抗値	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{11}
1	表面抵抗	Ω	10^9
3	表面抵抗	Ω	10^{14}
5	表面抵抗	Ω	10^{10}
7	表面抵抗	Ω	10^{13}
9	表面抵抗	Ω	10^6
11	表面抵抗	Ω	10^6
13	表面抵抗	Ω	10^5
15	表面抵抗	Ω	10^8

実施例 4

本発明の抗菌・導電性組成物の不溶性ならびに水中における抗菌性を調べるため、第2表の抗菌・導電性ゲルB'を用いて、次の方法により試験を行った。

(不溶性)

水道法の水質基準(昭和53年厚生省令第56号)の試験方法を用いて、塩素イオン、有機物質(過マンガン酸カリ消費量)、一般細菌、大腸菌群、銅、鉄、銀、鉛、カドミウム、pH値、濁度を測定した。

試験水の調製方法は、抗菌・導電性ゲル200gを水道水4ℓ中に浸漬させ、室温で放置し、24時間経過時に上澄み液を採取した。また、対照として同一の水道水を同一条件で保管して、24時間経過時に全量を採取した。

この試験結果を第7表-1に示す。

第7表-1

試験項目	試験水	水道水
塩素イオン	10 mg/ℓ	10 mg/ℓ
有機物質(過マンガン酸カリ消費量)	2.2 mg/ℓ	1.5 mg/ℓ
一般細菌	検出せず	30個以下/ml
大腸菌群	検出せず	検出せず
銅	0.01 mg/ℓ以下	0.01 mg/ℓ以下
鉄	0.05 mg/ℓ以下	0.05 mg/ℓ以下
銀	0.01 mg/ℓ以下	0.01 mg/ℓ以下
鉛	0.01 mg/ℓ以下	0.01 mg/ℓ以下
カドミウム	0.005 mg/ℓ以下	0.005 mg/ℓ以下
pH値	7.2	7.2
濁度	1度以下	1度以下

(水中における抗菌性)

第2表の抗菌・導電性ゲルB'および比較例としてG'を2%(重量/容積)を添加したイオン交換水に、Escherichia coli IFO 3301(大腸菌)あるいはPseudomonas aeruginosa IFO 13275(緑膿菌)の菌液を添加して、30℃で保存し、

6および24時間後の生菌数を測定した。

菌数測定は、標準寒天培地を用いた混釈平板培養法により測定した。

なお、培養は、35℃、48時間とした。

この試験結果を第7表-2に示す。

第7表-2

試験菌	試験液	理論添加菌数	保存時間	
			6時間	24時間
大腸菌	B'の2%溶液	9.8×10^4	1以下	1以下
	G'の2%溶液	9.8×10^4	1.6×10^4	1.9×10^3
緑膿菌	B'の2%溶液	2.2×10^5	1以下	1以下
	G'の2%溶液	2.2×10^5	8.8×10^4	2.6×10^4

ただし、表中、「1以下」は、本試験で用いた菌数測定法の測定限界によるもので、菌が検出されなかったことを意味する。

実施例 5

本発明の抗菌・導電性組成物の耐熱性、耐沸騰水性、および耐薬品性を調べるため、第2表の抗菌・導電性ゲルB'とD'の2種を用いて、つぎの方法により試験を行った。

さらに該ゲルを用いて抗菌力を調べるため、実施例1と同様の方法で細菌に対する最小発育阻止濃度を測定した。

(耐熱性)

テストビースを電気炉に入れ、500℃で3時間保持し、外観を観察した。

(耐沸騰水性)

テストビース2%(重量/容量)を水道水に入れ、3時間煮沸し、外観を観察した。

なお、蒸発した水と同量の水は水道水の沸騰水を随時注入した。

(耐薬品性)

- (1) トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチルの混合溶液にテストビースを2%(重量/容量)混入し、24時間浸漬した。
- (2) 2%の硝酸溶液にテストビースを2%(重量/容量)混入し、24時間浸漬した。
- (3) 2%の苛性ソーダ溶液にテストビースを2%(重量/容量)混入し、24時間浸漬した。

以上、(1)、(2)、(3)のテストビースの外観を観察

した。

この試験結果を第 8 表 - 1 に、また、該テストビースの細菌に対する最小発育阻止濃度の測定結果を第 8 表 - 2 に示す。

第 8 表 - 1

試験項目	テストビース名称	試験後の結果
耐熱性	B'	全く変化なし
	D'	全く変化なし
耐沸騰水性	B'	全く変化なし
	D'	全く変化なし
耐薬品性(1)	B'	全く変化なし
	D'	全く変化なし
耐薬品性(2)	B'	全く変化なし
	D'	全く変化なし
耐薬品性(3)	B'	全く変化なし
	D'	全く変化なし

第 8 表 - 2

テストビースの添加量 (%)	B'		D'	
	大腸菌	黄色ブドウ球菌	大腸菌	黄色ブドウ球菌
2	-	-	-	-
1	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-
0.25	-	-	-	-
0.125	-	-	-	-
0.06	-	-	-	-
0.03	-	-	-	+
0.015	+	+	+	+

ただし、+：菌の発育を認める。

-：菌の発育を認めず。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の抗菌・導電性組成物および抗菌・導電性樹脂の主な特徴は、下記のとおりである。

(1) 一般細菌やカビに対し、優れた抗菌性能を長期間にわたって持続する。

(2) 良導体である銀の性能を長期にわたって持続する。

(3) 樹脂やゴムならびに樹脂系の塗料やインキ、接着剤、目地剤、パッキング材に少量添加するだけで、抗菌性ならびに導電性（帯電防止性）にすることができる。

(4) セメント、無機系コーティング剤、石膏、紙、化粧品その他の材料に少量添加するだけで、抗菌性ならびに導電性にすることができる。

(5) 耐熱性に優れ、500℃の高温下でガスの発生や変色が全くなく、性能劣化しない。

(6) 微粒子状で分散性が良く、各種材料に均一に分散する。また、着色性が小さく（添加量により殆ど透明になる）材料の外観を損なうことがない。

(7) 耐沸騰水性、耐薬品性、耐候性に優れ、耐摩耗性も良い。

(8) 溶出がなく、毒性も殆ど無視できるので、その用途が広い。

(9) 多孔質で表面積が大きく、脱臭性に優れ、その効果は長期間にわたって持続する。

(10) 水中に少量混入すると、水全体が抗菌性になりしかも長期間にわたってその効果が持続する。

また、本発明の抗菌・導電性組成物は、コーティング組成物として以下の如き特徴を有する。

(1) 透明または半透明の導電性および抗菌性の薄膜をつくる。

(2) 耐熱性、耐水性、耐候性、耐薬品性、硬度に優れた膜が得られる。

(3) プラスチック、金属、ガラス、セメント、繊維、皮革、紙、砂その他あらゆる基材にコーティングすることができる。

(4) 低温（60～300℃）で短時間（1～60分）の加熱により硬化する。

これにより、本発明は、衣食住関連品から工業製品の他、医療用、農業、漁業用その他広範囲の各種製品を提供することができるなど数々の利点を有し、工業的意義は極めて大である。

特許出願人 株式会社日板研究所
代理人 弁理士 白 井 重 隆